

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：51201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560914

研究課題名(和文) 乾式複合メカノケミカル処理を利用した木質原料の高効率粉砕

研究課題名(英文) High-efficiency Milling of Wood Raw Materials with the Use of Complex Dry Mechanochemical Processing

研究代表者

二階堂 満 (NIKAIDO, Mitsuru)

一関工業高等専門学校・教授

研究者番号：30218094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、メカノケミカル効果発現が大きいコンバージミルを開発した。1Lバッチ式および6L半連続式コンバージミルを使用し、木質原料のコンバージミル粉砕と酵素糖化特性について検討し、バイオエタノール製造のための高効率粉砕を目指した。その結果以下のような結論を得た。(1)6L半連続コンバージミル粉砕において、ハンマーミルとコンバージミルを組み合わせた多段前処理粉砕(乾式複合メカノケミカル粉砕)が効果的であった。(2)ハンマーミル後、コンバージミル10分間粉砕で高い糖化特性を示し、粉砕所要エネルギーが最小となった。粉末処理量12kg/day、エタノール製造単価(粉砕工程)約100円/Lを達成できた。

研究成果の概要(英文)：We developed the converge mill that applied large energy to produce strong mechanochemical effects. The one-liter batch type converge mill and the six-liter semi-continuous type converge mill were used to study converge milling (mechanochemical processing) and enzymatic saccharification properties of wood raw materials in order to achieve highly efficient milling for bioethanol production by the enzymatic saccharification method. The following conclusions have been reached as the result. (1) Regarding six-liter semi-continuous converge milling, the multistage pre-milling processes in combination of hammer milling and converge milling (complex dry mechanochemical milling) were efficient. (2) Ten-minute converge milling after hammer milling exhibited high saccharification performance and the milling energy required was lowest. In addition, 12 kg per day powder processing capacity and about 100 yen per liter unit cost for ethanol production (milling process) were achieved.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：メカノケミカル効果 木質バイオマス バイオエタノール コンバージミル

1. 研究開始当初の背景

間伐材や木くずなどのセルロース系バイオマスからのバイオエタノール製造においては、硫酸を用いない環境負荷の少ないセルラーゼ酵素を用いた酵素糖化法に期待が寄せられている。しかし、この酵素糖化法では、木質原料が未処理のままでは反応性が極めて悪いという欠点がある。効率よく酵素糖化を行うためには前処理技術開発が極めて重要である。粉碎処理は古くから酵素糖化のための前処理として効果が高いことが知られているが、消費電力が大きいという問題を有していた。

2. 研究の目的

我々は、コンバージミルという高エネルギー付加型の高効率粉碎機を開発し、セルロース系バイオマスのメカノケミカル粉碎を行ってきた。本研究では、木質原料のコンバージミル粉碎と酵素糖化特性について検討し、さらに、粉碎投入エネルギーの観点で考察し、酵素糖化法によるバイオエタノール製造のための高効率粉碎を目指した。

3. 研究の方法

3.1 コンバージミルの特徴

コンバージミルの原理図を図1に示す。今回は、1L 小型バッチ式コンバージミル(図2)と6L 半連続式コンバージミル(図3)を使用した。このコンバージミルは、回転する円筒容器とその内部に固定されたガイドベーンを設けた単純な構造になっている。粉碎容器中に媒体ボールと試料を投入し容器を高速(約800rpm)で回転させる。粉末試料の一部はガイドベーンと容器内壁とのクリアランス(約0.5mm)を通過し、容器内壁に粉体層が形成される。図中B点において、粉末試料層と媒体ボールが1点で集中的に衝突し、高エネルギーを材料に付加できる。

3.2 原料と実験方法

1) 原料

実験に用いた木質原料は、主に和歌山県産の杉おがくず(粒径:100~2,000 μ m程度)を用いた。自然乾燥した試料をそのまま用いたが含水率は12.6%であった。

2) 粉碎工程

粉碎機としては、1L 小型バッチ式コンバー

ジミル(株)アーステクニカ製、ET-2型)と、6L 半連続式コンバージミル(株)アーステクニカ製、ET-09-01型)を用いた。どちらの粉碎機も粉碎容器の内径は150mmであり(幅は1L機:60mm、6L機:340mm)、容器回転数は800rpmとした。媒体ボールは(クロム鋼球(SUJ-2)、直径5~6mm、充填量15vol%)を使用した。

3) 糖化工程

標準的な酵素糖化は、反応容器:50mlポリ容器、反応液量:10ml(pH5)、基質:1g、酵素:合同酒精(株)製GODO TCD-H3(*Trichoderma reesei*由来)15mg/10ml(酵素活性(CMCase)183Uに相当)の条件下で行った。生成グルコース濃度はHPLCにより測定した。また、粉碎産物の平均粒子径と結晶化度も測定した。

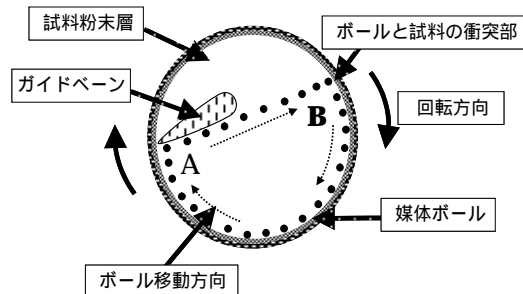


図1 コンバージミルの原理図



図2 1Lバッチ式コンバージミルの写真



図3 6L半連続式コンバージミルの写真

4. 研究成果

4.1 1L バッチ式コンバージミルでの検討

4.1.1 多段前処理粉碎の検討

媒体ミルにて杉おがくずを粉碎すると、粒子径減少のあとに結晶性低下が起こることがわかっている。そこで、微粒子化に有利なハンマーミル処理と、非晶質化に有利なコンバージミル粉碎を組み合わせる多段前処理粉碎（乾式複合メカノケミカル粉碎）（HAM + CONV）の検討を行った。図4に、1L コンバージミルを用いた場合の、ハンマーミル処理（1分間）後にコンバージミル粉碎を行う多段前処理粉碎（HAM-CONV 粉碎時間）と、コンバージミル粉碎だけの場合（CONV 粉碎時間）の酵素糖化性について示す。同じ CONV 粉碎時間においては、多段前処理粉碎（HAM-CONV）で酵素糖化性が良いことがわかる。

図5は、コンバージミル粉碎時間とセルロース結晶化度およびグルコース濃度との関係を示す。また、図6には、コンバージミル粉碎時間と平均粒子径との関係を示す。ここでの原料はハンマーミル処理したものを用い、糖化反応での酵素量は183U、糖化時間は24hである。生成グルコース濃度は、平均粒子径よりも結晶化度と良い相関関係にあることがわかる。また、図5より、粉碎時間が20分以降は結晶化度もグルコース濃度も変化がほとんどないことがわかり、20分間粉碎（HAM-CONV20min）が最適粉碎条件であると言える。

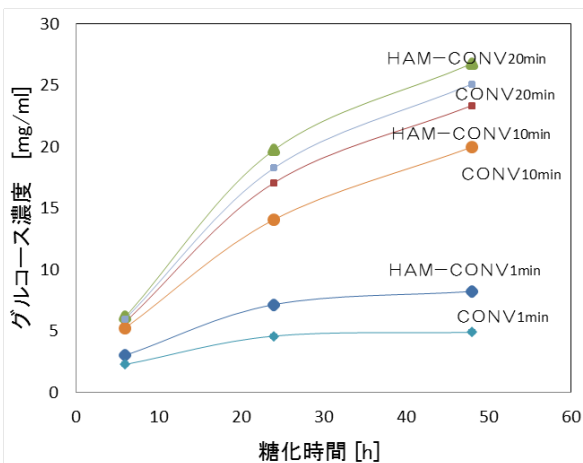


図4 糖化時間と生成グルコース濃度の関係

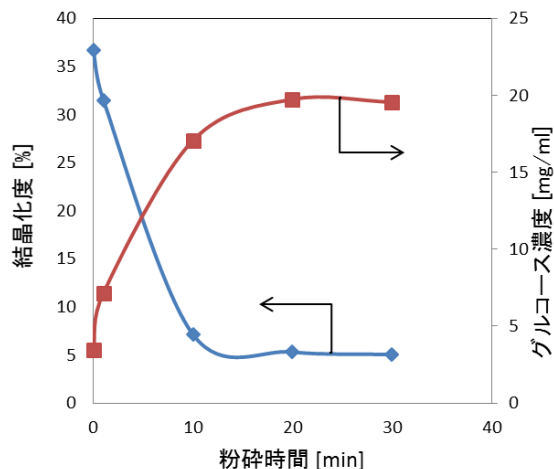


図5 粉碎時間と結晶化度および生成グルコース濃度の関係

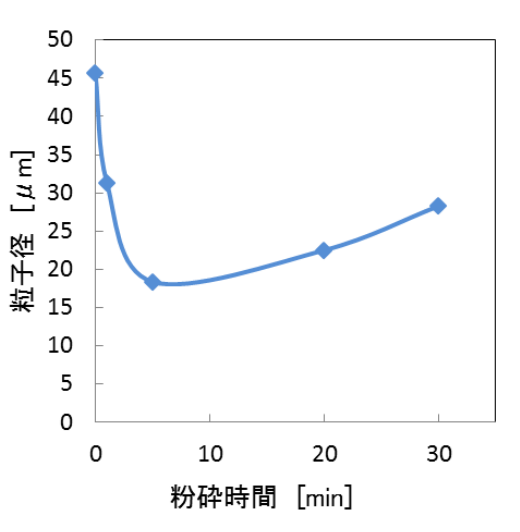


図6 粉碎時間と平均粒子径の関係

4.1.2 酵素糖化条件の検討

図7には、ハンマーミルの試料（HAM）と、多段前処理粉碎（HAM-CONV20min）の試料を用いた場合の糖化時間と生成グルコース濃度の関係を示す。HAM 試料（粒子径:45 μm、結晶化度 37%）では、糖化時間をいくら増やしてもグルコース濃度はほとんど変化しないが、HAM-CONV20min 試料では、糖化時間を増やすとグルコース濃度が大幅に向上した。図8には、糖化時間を24hとし、セルラーゼ酵素量を変えたときの生成グルコース濃度の変化を示す。HAM 試料では、酵素量を増やしてもグルコース濃度はほとんど増えないが、HAM-CONV20min 試料では、大幅にグルコース濃度が増加した。

図9には、合同酒精製酵素100Uに追加で

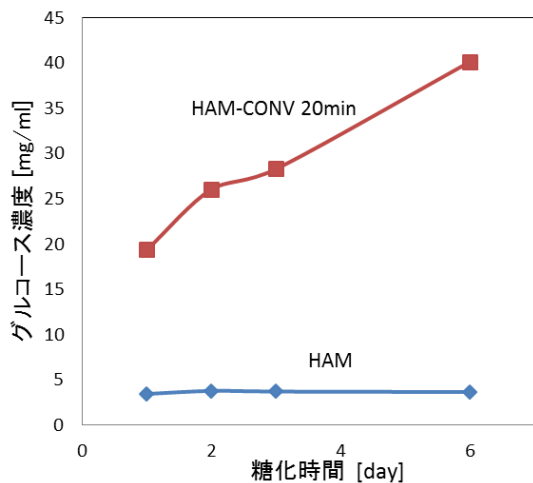


図7 糖化時間と生成グルコース濃度の関係

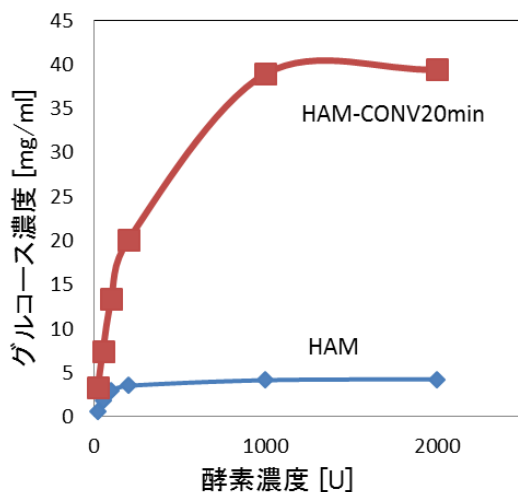


図8 酵素濃度と生成グルコース濃度の関係

-グルコシダーゼ(Novozyme188)を少量添加したときの、グルコース濃度(Glc)とセルビオース濃度(Cello)の変化を示す。糖化時間は 24h である。セロピオース濃度は、-グルコシダーゼを添加していないときは 7mg/ml であるが、添加すると 0mg/ml まで減少した。同時に、グルコース濃度は大幅に向上した。これは、セルビオースが減少したことでセルラーゼ活性が向上し、グルコース生成が起こりやすくなったためと考える。

4.1.3 粉砕物の FT-IR 測定

図 10 には、杉おがくず原料、ハンマーミル処理物、コンバージミル粉砕物の FT-IR スペクトル(ATR 法)を示す。コンバージミル粉砕物では、O-H 伸縮振動の吸収ピーク(波数 3370 付近)が高波数側にシフトしている。

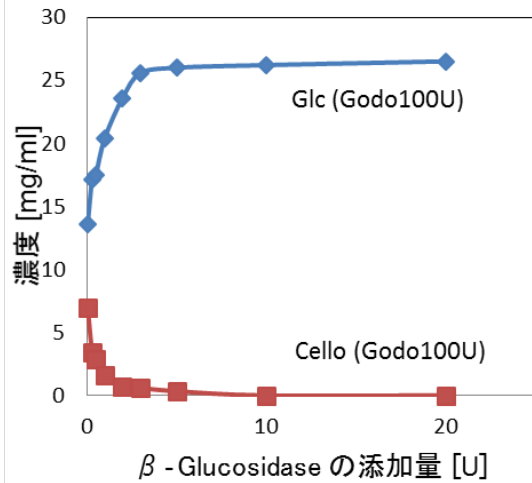


図9 -グルコシダーゼ添加の影響

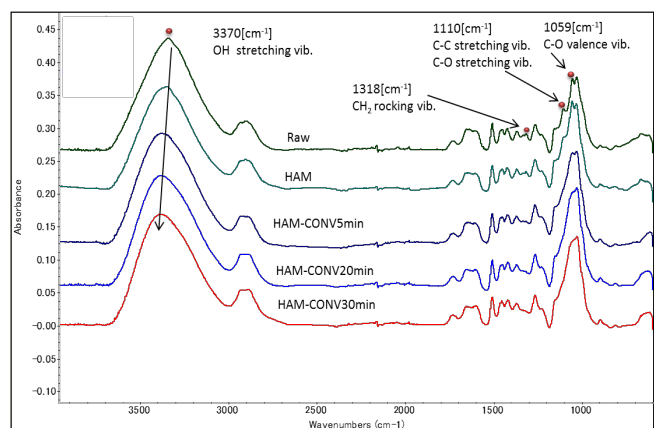


図10 粉砕物の FT-IR(ATR 法)分析結果

また、波数 1000 から 1400 付近での吸収ピークがコンバージミル粉砕で変化している(吸収ピークが消失している)ことがわかる。このことより、コンバージミル粉砕により、微粒化と同時に結晶構造破壊が進行し、セルロースの分子内・分子間の水素結合強度が弱くなっていることが示唆される。

4.2 6L 半連続式コンバージミルでの検討

4.2.1 6L 半連続コンバージミルと 1L バッチ式コンバージミルの比較

6L 半連続式コンバージミル(ET-09-01)と 1L バッチ式コンバージミル(ET-2)の粉砕性能を比較した。試料投入量は、1L バッチ式で 30g、6L 半連続式では約 6 倍の 190g とした。その結果、酵素糖化特性の評価において、1L

バッチ式および 6L 半連続式コンバージミルは、ほぼ同等の粉碎性であることを確認した。

4.2.2 半連続式コンバージミルの多段前処理粉碎の検討

6L 半連続式コンバージミル(ET-09-01)において、ハンマーミル(HAM)を組み合わせた多段前処理粉碎(HAM + CONV)を行った。木質原料をハンマーミル前処理(約 50g/min)後に、6L 半連続式コンバージミル(充填:250g)で粉碎処理を行う。図 11 に 6L 半連続式コンバージミルにおける粉碎時間とセルロース結晶化度の関係を示す。コンバージミル粉碎(CONV)のみと比較して、多段前処理粉碎(HAM+CONV)は短時間でセルロースが非晶質化していることがわかる。また、図 12 に示す粉碎時間とグルコース濃度の関係においても、コンバージミル粉碎(CONV)より、多段前処理粉碎(HAM+CONV)でグルコース濃度が向上することがわかる。

次に、粉碎所要エネルギーによる比較を行った。図 13 に多段前処理の有無による粉碎所要エネルギー(グルコース 1g を得るために要した粉碎エネルギー)の違いを示す。ここで、多段前処理粉碎の所要エネルギーにはハンマーミルの粉碎動力も含む。コンバージミル粉碎(CONV)のみと比較して多段前処理粉碎(HAM + CONV)では、全体的に粉碎所要エネルギーが低減することがわかる。また、多段前処理においては、コンバージミル 10 分間の短時間粉碎のときに所要エネルギーが最小になることがわかる。

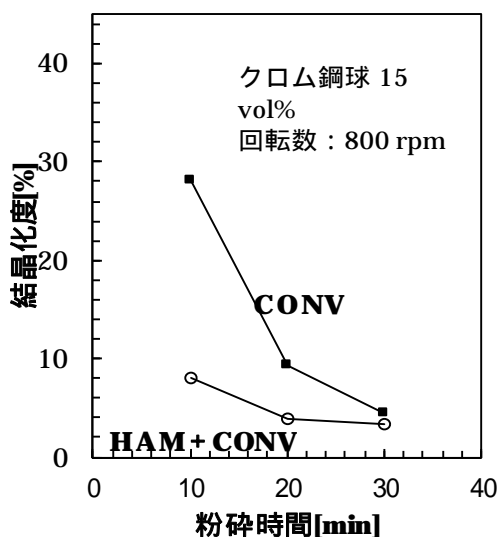


図 11 粉碎時間と結晶化度の関係

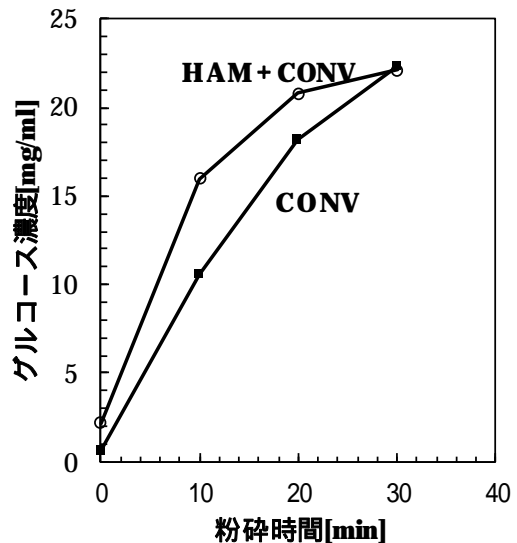


図 12 粉碎時間と生成グルコース濃度の関係

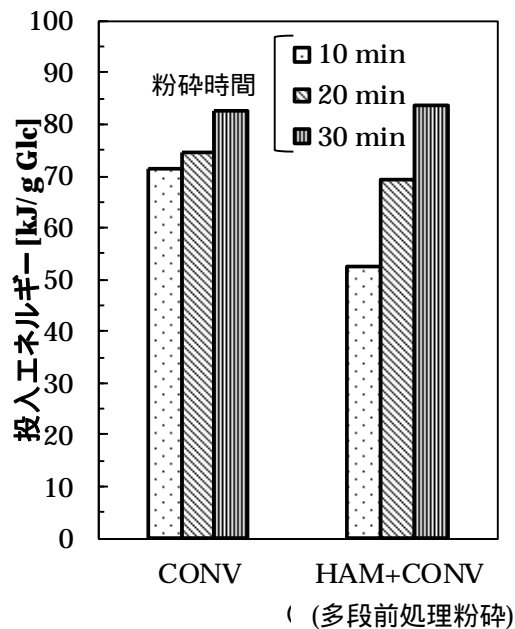


図 13 粉碎所要エネルギーの比較

4.3 まとめ

本研究では、セルロース系バイオマスのコンバージミル粉碎と酵素糖化特性について検討し、酵素糖化法によるバイオエタノール製造のための高効率粉碎を目指した。コンバージミルは、1L バッチ式コンバージミルと 6L 半連続コンバージミルを使用し、以下のような結論を得た。

杉おがくずなどの木質原料をコンバージミル粉碎(メカノケミカル処理)することで、原料の微粒化・非晶質化が進行

し、酵素糖化特性が大幅に向上した。

原料の非晶質化が大きいほど、酵素糖化特性に優れることがわかった。

コンバージミルのような媒体ミルで木質原料を粉碎すると、まず、原料の微粒子化が起こり、その後に非晶質化が起こるということがわかった。

通常のセルラーゼ酵素に α -グルコシダーゼ酵素を少量加えると、セロピオースは減少し、グルコースは大きく増加することがわかった。

1L バッチ式コンバージミルおよび6L 半連続コンバージミル粉碎において、ハンマーミル（微粒子化）とコンバージミル（非結晶質化）を組み合わせた多段前処理粉碎（乾式複合メカノケミカル粉碎）が効果的であった。

ハンマーミル後、6L 半連続式コンバージミル 10 分間粉碎で高い糖化特性を示し、粉碎所要エネルギーが最小となった。そして、粉末処理量 12kg/day、エタノール製造単価（粉碎工程）約 100 円/L を達成できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- 1) 二階堂満、戸谷一英、「コンバージミルを用いたバイオマス資源の有効利用」、Cellulose Communications, vol. 18, 115-118 (2011)、(査読無し)
- 2) 二階堂満、戸谷一英、福村卓也、長田光正、梁川甲午、粉川潤、「木質原料のコンバージミル粉碎と酵素糖化特性」、粉体工学会誌、vol. 49, 675-682 (2012)、(査読有り)
- 3) 戸谷一英、古関健一、二階堂満、「キチン系バイオマスの機能性素材への変換」、化学工学、vol. 77, 624-628 (2013)、(査読無し)
- 4) Osada M, Miura C, Nakagawa Y, Kaihara M, Nikaido M, Totani K, 「Effects of supercritical water and mechanochemical grinding treatments on physicochemical properties of chitin」, Carbohydrate polymers, vol. 92, 1573-1578 (2013), (査読有り)

〔学会発表〕(計6件)

- 1) 二階堂満、戸谷一英、福村卓也、長田光正、丹野浩一、粉川潤、「木質バイオマスの高効率粉碎を紹介します」、APPIE 産学連携フェア 2011、2011年10月20日、大阪アカデミア
- 2) 二階堂満、佐藤優、戸谷一英、福村卓也、長田光正、丹野浩一、粉川潤、「木質原料のコンバージミル粉碎と酵素糖化特性」、粉体工学会 第49回粉体に関する討論会、2011年11月16日、いわて県民情報交流センター
- 3) 二階堂満、「木質系バイオエタノール製造のためのメカノケミカル粉碎技術開発」、応用物理学会東北支部 第66回学術講演会特別シンポジウム、2011年12月3日、岩手大学、(招待講演)
- 4) 二階堂満、戸谷一英、福村卓也、長田光正、丹野浩一、粉川潤、「木質系バイオマスの連続式コンバージミル粉碎と酵素糖化特性」、日本エネルギー学会 第7回バイオマス科学会議、2012年1月18日、いわて県民情報交流センター
- 5) 二階堂満、田山真貴、梁川甲午、福村卓也、長田光正、戸谷一英、「セルロース系バイオマスの粉碎処理と酵素糖化特性」、日本エネルギー学会 第9回バイオマス科学会議、2014年2月15日-16日、高知会館
- 6) 田山真貴、福村卓也、戸谷一英、二階堂満、「コンバージミルによるセルロース系バイオマスの高効率粉碎」、化学工学会盛岡大会 2013、2013年8月8日-9日、岩手大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二階堂 満 (NIKAIIDO, Mitsuru)

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：30218094

(2) 研究分担者

戸谷 一英 (TOTANI, Kazuhide)

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：40369913